

Magyar Kémikusok Egyesülete Csongrád Megyei
Csoportja és a Magyar Kémikusok Egyesülete
rendezvénye

XXXVI. KÉMIAI ELŐADÓI NAPOK

Program és előadás-összefoglalók



Szegedi Akadémiai Bizottság Székháza
Szeged, 2013. október 28-30.

Szerkesztették:

Endrődi Balázs

SZTE TTIK Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Laufer Noémi

ISBN

Ca-Fe RÉTEGES KETTŐS HIDROXIDOK MECHANOKÉMIAI ELŐÁLLÍTÁSA, A SZINTÉZIS OPTIMIZÁLÁSA

Ferenc Zsolt¹, Szabados Márton¹, Sipos Pál² és Pálinkó István¹

¹Szegedi Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 8.

²Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen Kémiai Tanszék 6720 Szeged, Dóm tér 7.

Bevezetés

A réteges kettős hidroxidok (LDH) a természetben is előforduló, illetve szintetikusan is előállítható réteges szerkezetű anyagok, melyek a tudományos világban egyre nagyobb figyelemnek örvendenek, előnyös tulajdonságaiknak köszönhetően, mely szerkezeti felépítésükből következik. Ezek az anyagok szerkezetileg brucit [$M^{II}(OH)_2$] jellegű rétegekből állnak, melyekben a kétvegyértékű fémionok egy részét izomorf módon háromvegyértékű fémionok helyettesítik, így a rétegek pozitív töltésűek lesznek. A pozitív többlettöltés kompenzálására a rétegek között töltéskompenzáló anionok helyezkednek el. A réteg között lévő anionok cserélhetők, ez az LDH-k egyik legfontosabb tulajdonsága. Ezáltal megvalósítható különböző szerves vagy szervetlen anionok beépítése (interkalálása) a rétegek közé. Interkalálással változtatható a beépített anionok fizikai tulajdonsága, mint például optikai-, mágneses tulajdonságok, tűzállóság, mechanikai ellenálló képesség^[1], stb. Felhasználási területük nagyon változatos, leginkább katalizátorként^[2] használják őket, de alkalmazhatók növényvédőszer^[3], gyógyszerkészítmények^[4] hordozójaként, valamint polimerek stabilizálására is^[1].

Előállításukra több módszert is használható. A legegyszerűbb és leginkább alkalmazott előállítási módszer az együttes lecsapás, illetve a karbamidos hidrolízis módszere. Ebben a közleményben azonban egy ritkábban használt technikával mechanokémiai úton állítottuk elő az LDH-kat. A mechanokémiai módszerek azon alapszanak, hogy oldószer nélkül keverjük össze a kiinduló anyagokat, és a mechanikai energia hatására fellépő lokálisan jelentkező magas hőmérséklet és nyomás hatására lejátszódnak a kémiai folyamatok. Réteges kettős hidroxidok mechanokémiai előállítására viszonylag kevés precedenst látunk a szakirodalomban. 2007-ben Tongamp és munkatársai kidolgoztak egy kétlépéses mechanokémiai előállítási módszert MgAl-LDH szintetizálására^[5]. Kísérleteik során a két- és háromértékű fémek hidroxidjaiból indultak ki. Első lépésben egyórás őrlésnek vetették alá a kiinduló anyagokat (száraz őrlés), majd ezután megfelelő vízmennyiség hozzáadása után egy újabb kétórás őrlés következett (nedves őrlés). A keletkezett anyagokat röntgendiffrakciós (XRD), pásztázó elektronmikroszkópos (SEM), termogravimetriás (TG), és infravörös spektroszkópiás (IR) módszerekkel vizsgálták. Eredményeikből kiderült, hogy abban az esetben, amikor mind száraz, mind nedves őrlést alkalmaztak, az LDH szintézis sikeres volt. Orosz kutatóknak is sikerült mechanokémiai úton MgAl-LDH-t szintetizálni, bolygó golyósmalom használatával.^[6] Fe(III)-tartalmú LDH-k mechanokémiai előállítására is van példa a szakirodalomban, állítottak elő már Ni-Fe^[7] illetve Co-Fe LDH-kat^[8] is.

Munkánk során Ca(II)Fe(III) réteges kettős hidroxid mechanokémiai előállítását tűztük ki célul, valamint azt, hogy az előállítási eljárás paramétereit optimalizáljuk úgy, hogy a végtermékben minél nagyobb mennyiségben legyen jelen a kívánt LDH.

Kísérleti rész

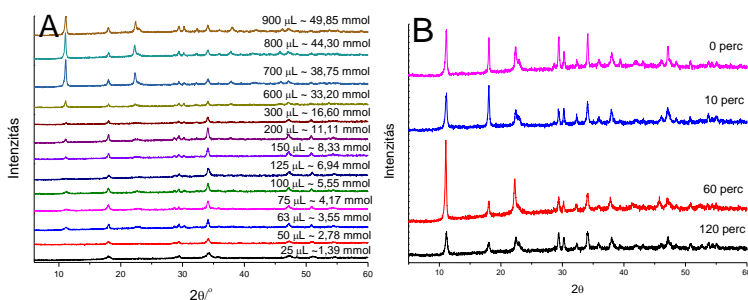
A szintéziseket egy 150 W teljesítményű Retsch MM 400-as típusú rázómalomban végeztük, amely két darab 50 cm³ térfogatú acél örlőtégellyel rendelkezik, örlőtestként egyenként egy-egy 250 mm átmérőjű acélgolyót használva. A szintéziseket a Tongamp és társai által leírt módszer szerint végeztük. A módszer optimalizálása során egy sor paramétert változtattunk: a mintához hozzáadott víz mennyiségét, a rázási frekvenciát, a száraz örlés idejét és a Ca:Fe molarányt. A szintézis minden esetben a száraz örléssel vette kezdetét, a megfelelő mennyiségű fém-hidroxidokat az örlőtégelybe juttattuk majd 11,6 Hz frekvencián 1 órán keresztül örlöttük. Ezt követően a mintához megfelelő mennyiségű vizet adtunk, majd folytattuk az örlést további 2 órán keresztül. Az előállított mintákat ezután vizsgáltuk röntgendiffrakciós mérésekkel (XRD). Az optimalizálás eredményeként az ideális paraméterekkel előállított mintát jellemeztük pásztázó elektronmikroszkópos (SEM), energiadiszperzív röntgenspektrometriás (EDX), és termogravimetriás (TG) mérésekkel.

Eredmények és értékelésük

Korábbi kísérletek alapján kiderült, hogy a golyó (örlőtest) és a minta tömegarányának nagy hatása van szintézisre, a golyó:minta tömegarány értéke minimum 100-as kell legyen ahhoz, hogy a végeredményben a fő fázis az LDH legyen. A kísérletek során a 100-as golyó:minta tömegarányt használtuk minden mérés esetében. Mivel egyetlen örlőtesttel rendelkezünk, a tömegarányt csak a minta tömegének csökkentésével tudtuk beállítani. Az első vizsgált paraméter, a mintához adott vízmennyiség volt. A diffraktogramokon (1. A. ábra) az LDH-ra jellemző reflexiók intenzitásának változásait vizsgáltuk. Az LDH-knak 3 tipikus reflexiója van, a 003-as reflexió 11° 2θ környékén, a 006-os reflexió 22° 2θ környékén illetve a 009-es reflexió 30° 2θ környékén.

Jól látható, hogy LDH-ra jellemző reflexiók még nem jelentkeznek 50 µL víz hozzáadása esetén sem, ezekben az esetekben nem beszélhetünk LDH képződésről. Viszont 63 µL víz hozzáadása után kis intenzitással ugyan, de megjelennek az LDH-ra jellemző reflexiók. A hozzáadott víz mennyiségét emelve egészen 600 µL-ig nem tapasztalunk szignifikáns különbséget az intenzitásokban, azonban 700 µL víz mennyiség hozzáadása után az LDH-ra jellemző 003-as és 006-os reflexiók intenzitása ugrásszerűen megnőtt. A reflexiók élesek és kis félértékszélességgel rendelkeznek, mindez a minták nagy kristályossági fokára utal. A további kísérletek során a mintákhoz 800 µL vizet adtunk.

1. ábra. A hozzáadott víz mennyiségének hatása (A) és a száraz örlés idejének hatása (B) Ca₃Fe minták diffraktogramjaira



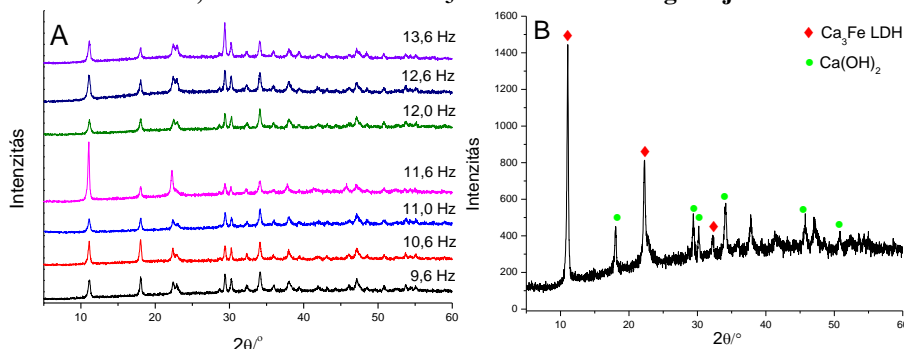
A következő szisztematikusan változtatott paraméter a száraz őrlési ideje volt (1.B. ábra). Jól látható, hogy a száraz őrlés elhagyásával is keletkezett LDH. A száraz őrlési időt növelve 60 perces értékre az LDH-ra jellemző reflexiók intenzitása növekedett, valamint az el nem reagált kiinduló anyagokra jellemző reflexiók intenzitása csökkent. A száraz őrlés idejének további növelése azonban negatív hatással volt az LDH képződésre. A továbbiakban az egyórás szárazőrléssel végeztük a kísérleteket.

Vizsgáltuk a malomban alkalmazott rázási frekvenciának a hatását az LDH képződésre (2.A. ábra). Azt tapasztaltuk, hogy a kezdeti 11,6 Hz érték növelése és csökkentése is negatív hatást váltott ki az LDH képződés szempontjából – az LDH-ra jellemző reflexiók intenzitása csökkent. Az optimális rázási frekvencia tehát a szerencsésen már a kezdetektől alkalmazott 11,6 Hz.

Megvizsgálva a 11,6 Hz-en előállított minta diffraktogramját (2.B. ábra) látható, hogy mindhárom LDH-ra jellemző reflexió jelen van, ugyanakkor a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ra jellemző reflexiók is jól kivehetők, valamint a $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -nak köszönhetően megjelenik az alapvonal emelkedése is. Ez arra utal, hogy a rendszerben még jelen vannak el nem reagált kiinduló anyagok, tehát a rendszer optimalizálása nem fejeződött be.

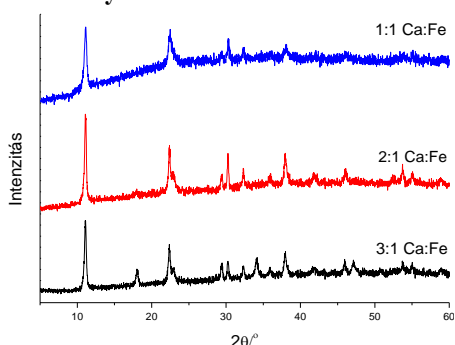
Az optimalizálást a Ca:Fe mólarány szisztematikus változtatásával folytattuk (3. ábra). A fémionok arányának változtatása nagy hatással volt a képződött LDH-ra, 2:1 mólarány esetén eltűntek a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ra jellemző reflexiók, illetve az alapvonal-emelkedés is csökkent a minta diffraktogramján. Az arányt tovább csökkentve 1:1 értékre azt tapasztaltuk, hogy noha nem jelennek meg a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ra jellemző reflexiók, de az alapvonal-emelkedés megnőtt az előbbiekhöz képest. Ez annak bizonyítéka, hogy a rendszerben maradt nagyobb mennyiségű el nem reagált, az LDH szerkezetébe be nem épült $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ezek alapján egyértelmű, hogy 2:1-es Ca:Fe arány használatával közel fázisztiszta CaFe LDH-t lehet előállítani.

2. ábra. A rázási frekvenciának a hatása (A) a Ca_3Fe minták diffraktogramjaira és a 11,6 Hz-en előállított Ca_3Fe minta diffraktogramja



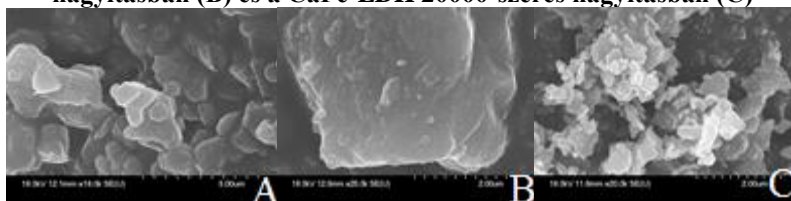
Az optimalizált szintézissel előállított mintákat különböző szerkezetvizsgálati módszereknek vetettük alá. Első lépésben a minták morfológiáját vizsgáltuk SEM segítségével (4. ábra). A minták morfológiája különbözik a kiindulási anyagok morfológiájától, és hordozza az LDH-kra jellemző morfológia sajátosságait, a hatszögletű lamináris szerkezetű részecskéket. Az elemtérképek (5. ábra) jól mutatják, hogy a Ca és a Fe szegregációja illetve aggregációja nem jelentkezik, az elemek eloszlása egyenletes a részecskén belül. Ez is bizonyíték arra, hogy valóban LDH keletkezett.

3. ábra. A Ca:Fe arány hatása a CaFe minták diffraktogramjaira

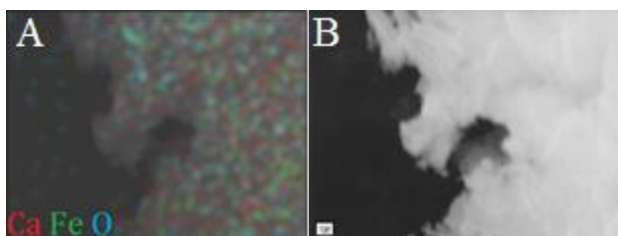


A vizsgálatokat a termogravimetriás méréssel zártuk (6. ábra). A TG és dTG adatai a várt eredményt mutatták, a réteges kettős hidroxidra jellemző görbéket. A fiziszorbeált víz már 100°C alatt elpárolgott, a rétegek közötti víz 150 °C és 250 °C közötti hőmérséklettartományban távozott el, és ezt lényegesen magasabb hőmérsékleten 425°C és 475°C között követte a szerkezeti víz távozása.

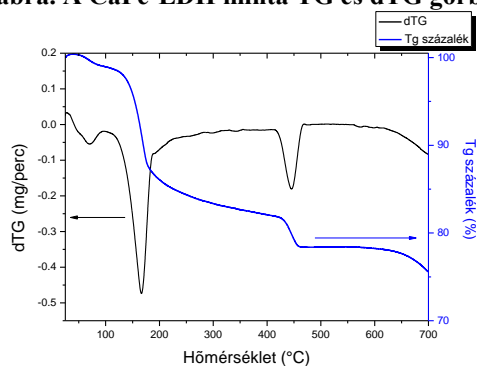
4. ábra. SEM felvételek: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 18000-szeres nagyításban (A), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 25000-szeres nagyításban (B) és a CaFe-LDH 20000-szeres nagyításban (C)



5. ábra. CaFe-LDH elem térképe: a minta SEM képe (A) és Ca–Fe–O elem térképe (B).



6. ábra. A CaFe-LDH minta TG és dTG görbéi



Összefoglalás

Kísérleteink során sikerült mechanokémiai úton Ca-Fe tartalmú LDH-t előállítani, illetve sikerült a szintézisparamétereket úgy optimalizálni, hogy a keletkezett végtermék szinte kizárólag az LDH-t tartalmazza. Az ideális szintézisparaméterek a következők: 2:1 Ca:Fe arány, 11,6 Hz-es örlési frekvencia, 800 μ L víz, 60 perces száraz örlés. Az ideális paraméterekkel előállított mintát vizsgáltuk, XRD, SEM, EDX illetve TG módszerekkel. A minta LDH-ra jellemző viselkedést mutatott minden szerkezetvizsgálati módszer szerint. Kijelenthetjük tehát, hogy sikerült egy új módszert kidolgozni a Ca-Fe-tartalmú LDH-k szintézisére.

Irodalomjegyzék

- [1] P. J. Purohit, D. Y. Wang, F. Emmerling, A. F. Thunemann, G. Heinrich and A. Schonhals, *Polymer* **2012**, 53, 2245-2254.
- [2] A. Vaccari, *Catalysis Today* **1998**, 41, 53-71.
- [3] A. Ragavan, A. Khan and D. O'Hare, *Journal of Materials Chemistry* **2006**, 16, 4155-4159.
- [4] K. M. Tyner, S. R. Schiffman and E. P. Giannelis, *Journal of Controlled Release* **2004**, 95, 501-514.
- [5] W. Tongamp, Q. Zhang and F. Saito, *Journal of Materials Science* **2007**, 42, 9210-9215.
- [6] V. R. K. V. P. Isupov, *Chemistry for Sustainable Development* **2007**, 15, 367-372.
- [7] T. Iwasaki, H. Yoshii, H. Nakamura and S. Watano, *Applied Clay Science* **2012**, 58, 120-124.
- [8] T. Iwasaki, K. Shimizu, H. Nakamura and S. Watano, *Materials Letters* **2012**, 68, 406-408.